

PCT
 WELTORGANISATION FÜR GEISTIGES EIGENTUM
 Internationales Büro
 INTERNATIONALE ANMELDUNG VERÖFFENTLICHT NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE
 INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES PATENTWESENS (PCT)



| | | |
|--|--|--|
| (51) Internationale Patentklassifikation ⁶ : H01M 8/04 | A1 | (11) Internationale Veröffentlichungsnummer: WO 98/42038 (43) Internationales Veröffentlichungsdatum: 24. September 1998 (24.09.98) |
| (21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP98/01436 (22) Internationales Anmeldedatum: 12. März 1998 (12.03.98) (30) Prioritätsdaten: 197 10 819.9 15. März 1997 (15.03.97) DE (71)(72) Anmelder und Erfinder: STIMMING, Ulrich [DE/DE]; Hessstrasse 72, D-80798 München (DE). (72) Erfinder (für alle Bestimmungsstaaten ausser US): FRIEDRICH, Kaspar, Andreas; Effnerstrasse 70, D-81925 München (DE). UNKAUF, Wolfgang; Am Schidberg 8, D-65232 Taunusstein (DE). | (81) Bestimmungsstaaten: AU, CA, JP, US, europäisches Patent (AT, BE, CH, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE). Veröffentlicht <i>Mit internationalem Recherchenbericht. Vor Ablauf der für Änderungen der Ansprüche zugelassenen Frist. Veröffentlichung wird wiederholt falls Änderungen eintreffen.</i> | |

(54) Title: FUEL CELL WITH PULSED ANODE POTENTIAL

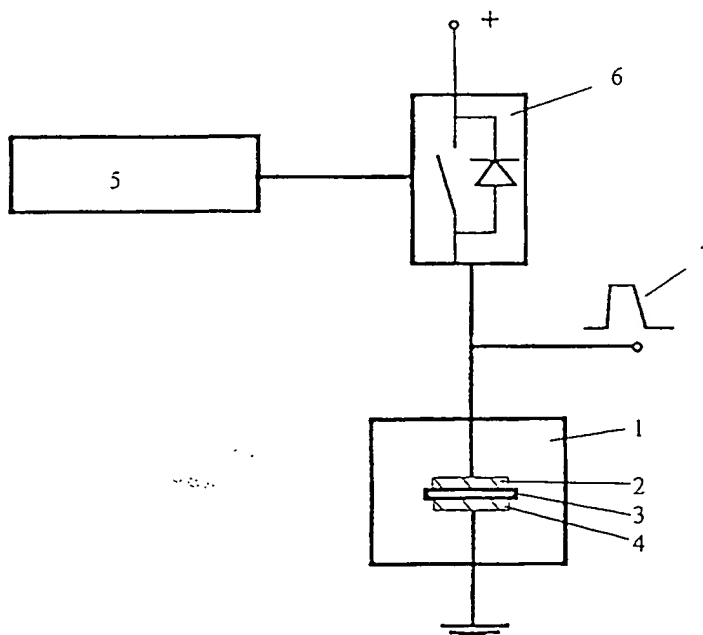
(54) Bezeichnung: BRENNSTOFFZELLE MIT PULSFÖRMIG VERÄNDERTEM ANODENPOTENTIAL

(57) Abstract

The invention concerns a fuel cell (1) comprising an electrode-electrolyte unit (2, 3, 4) with an anode catalyst whose catalytic activity in a fuel cell is reduced by carbon monoxide and with means (5, 6) for varying the anode potential in pulsed manner such that carbon monoxide which has been adsorbed on the catalyst is oxidized. In this way, power losses owing to carbon monoxide adsorption at the anode catalyst are reduced.

(57) Zusammenfassung

Die Erfindung betrifft eine Brennstoffzelle (1) mit einer Elektroden-Elektrolyt-Einheit (2, 3, 4), mit einem Anodenkatalysator, dessen katalytische Aktivität in einer Brennstoffzelle durch Kohlenmonoxid gemindert wird sowie mit Mitteln (5, 6) zur derartigen pulsförmigen Änderung des Anodenpotentials, daß am Katalysator adsorbiertes Kohlenmonoxid oxidiert wird. Leistungseinbußen aufgrund von Kohlenmonoxidadsorptionen am Anodenkatalysator werden so vermindert.



LEDIGLICH ZUR INFORMATION

Codes zur Identifizierung von PCT-Vertragsstaaten auf den Kopfbögen der Schriften, die internationale Anmeldungen gemäss dem PCT veröffentlichen.

| | | | | | | | |
|----|------------------------------|----|-----------------------------------|----|---|----|--------------------------------|
| AL | Albanien | ES | Spanien | LS | Lesotho | SI | Slowenien |
| AM | Armenien | FI | Finnland | LT | Litauen | SK | Slowakei |
| AT | Österreich | FR | Frankreich | LU | Luxemburg | SN | Senegal |
| AU | Australien | GA | Gabun | LV | Lettland | SZ | Swasiland |
| AZ | Aserbaidshan | GB | Vereinigtes Königreich | MC | Monaco | TD | Tschad |
| BA | Bosnien-Herzegowina | GE | Georgien | MD | Republik Moldau | TG | Togo |
| BB | Barbados | GH | Ghana | MG | Madagaskar | TJ | Tadschikistan |
| BE | Belgien | GN | Guinea | MK | Die ehemalige jugoslawische Republik Mazedonien | TM | Turkmenistan |
| BF | Burkina Faso | GR | Griechenland | | | TR | Türkei |
| BG | Bulgarien | HU | Ungarn | ML | Mali | TT | Trinidad und Tobago |
| BJ | Benin | IE | Irland | MN | Mongolei | UA | Ukraine |
| BR | Brasilien | IL | Israel | MR | Mauritanien | UG | Uganda |
| BY | Belarus | IS | Island | MW | Malawi | US | Vereinigte Staaten von Amerika |
| CA | Kanada | IT | Italien | MX | Mexiko | | |
| CF | Zentralafrikanische Republik | JP | Japan | NE | Niger | UZ | Usbekistan |
| CG | Kongo | KE | Kenia | NL | Niederlande | VN | Vietnam |
| CH | Schweiz | KG | Kirgisistan | NO | Norwegen | YU | Jugoslawien |
| CI | Côte d'Ivoire | KP | Demokratische Volksrepublik Korea | NZ | Neuseeland | ZW | Zimbabwe |
| CM | Kamerun | | | PL | Polen | | |
| CN | China | KR | Republik Korea | PT | Portugal | | |
| CU | Kuba | KZ | Kasachstan | RO | Rumänien | | |
| CZ | Tschechische Republik | LC | St. Lucia | RU | Russische Föderation | | |
| DE | Deutschland | LI | Liechtenstein | SD | Sudan | | |
| DK | Dänemark | LK | Sri Lanka | SE | Schweden | | |
| EE | Estland | LR | Liberia | SG | Singapur | | |

Beschreibung

BRENNSTOFFZELLE MIT PULSFÖRMIG VERÄNDERTEM ANODENPOTENTIAL

Die Erfindung betrifft eine Brennstoffzelle.

Eine Brennstoffzelle weist eine Kathode, einen Elektrolyten sowie eine Anode auf. Der Kathode wird ein Oxidationsmittel, z. B. Luft und der Anode wird ein Brennstoff, z. B. Wasserstoff zugeführt.

Es gibt Brennstoffzellen, deren Elektrolyt aus einer protonenleitenden Membran bestehen. Die Betriebstemperatur solcher Brennstoffzellen betragen bis zu 130° C. An der Anode bilden sich in Anwesenheit des Brennstoffs mittels eines Katalysators Wasserstoffionen. Die Wasserstoffionen passieren den Elektrolyten und verbinden sich auf der Kathodenseite mit dem durch Reduktion von Sauerstoff stammenden Sauerstoffionen zu Wasser. Elektronen werden dabei freigesetzt und so elektrische Energie erzeugt.

Beim Betrieb von Brennstoffzellen, die z. B. Edelmetallkatalysatoren wie Pt als aktive Komponente der Elektroden beinhalten, führen schon sehr geringe Konzentrationen von Kohlenmonoxid im Brennstoff (< 50 ppm) zu einer Leistungserniedrigung der Zelle, weil aktive Katalysatorplätze mit adsorbiertem Kohlenmonoxid belegt und blockiert werden. Dieses Problem tritt besonders stark bei Brennstoffzellen auf, die einen polymeren Festelektrolyten besitzen.

Als Energieträger für Brennstoffzellen mit polymeren Festelektrolyten wird häufig Methanol vorgesehen, welches in einer Reformierungsreaktion mit Wasser in ein wasserstoffreiches Synthesegas umgewandelt wird. Dieses Synthesegas beinhaltet etwa 1% Kohlenmonoxid. Der relativ

hohe Anteil an CO im Synthesegas führt zu einer drastischen Desaktivierung des Elektrokatalysators der Anode der Brennstoffzelle und erniedrigt die Leistung der Brennstoffzelle.

- 5 Die Desaktivierung der Katalysatoren tritt ebenfalls bei Verwendung eines Brenngases auf, welches durch Reformierung von Alkoholen, Kohlenwasserstoffen sowie Gemischen von Kohlenwasserstoffen hergestellt wird. Die Reformierung des Energieträgers kann extern oder intern erfolgen wie in der
10 Übersichtsveröffentlichung über Brennstoffzellentechnologie von U. Stimming, VDI Berichte Nr. 1174, (1995) beschrieben. Es ist weiterhin bekannt, daß eine Leistungserniedrigung von Brennstoffzellen durch Desaktivierung der Anodenkatalysatoren auch bei der direkten
15 Methanolumsetzung an der Anode der Brennstoffzelle durch Entstehung von CO auftritt.

Es ist bekannt, zur Vermeidung der vorgenannten Desaktivierung von Katalysatoren den CO-Gehalt der Brennstoffe unter 100 ppm durch Gasreinigung zu
20 erniedrigen. Die Nachreinigung ist jedoch aufwendig und somit kostenträchtig.

Es ist ferner bekannt, Anodenkatalysatoren mit verbesserter CO-Resistenz wie z. B. Pt-Ru-Legierungen zu entwickeln. Derartige Katalysatoren sind jedoch ebenfalls sehr teuer.
25 Auch lassen sich Adsorptionerscheinungen und damit verbundene Leistungseinbußen nur unbefriedigend vermindern.

Aus der Veröffentlichung von S. Gottesfeld und J. Pafford, J. Electrochem. Soc. 135 (1988) 2651 ist bekannt, durch Zugabe von geringen Sauerstoff- oder Luftkonzentrationen
30 zum Brennstoff Desaktivierungen aufgrund von adsorbiertem Kohlenmonoxid zu vermeiden. Nachteilhaft können bei dieser Lösung zündfähige Gemische auftreten.

Aufgabe der Erfindung ist die Schaffung einer Brennstoffzelle, bei der preiswert und sicher
35 Leistungseinbußen aufgrund von am Anodenkatalysator adsorbierten Verunreinigungen vermieden werden können.

Die Aufgabe wird durch eine Vorrichtung mit den Merkmalen des Hauptanspruchs gelöst.

Es sind Mittel vorgesehen, die der Anode einer Brennstoffzelle einen positiven Spannungspuls aufprägen. Durch die Aufprägung wird eine pulsförmige Änderung des Anodenpotentials bewirkt.

- 5 Die Verbesserung der Leistung wird durch Oxidation des am Katalysator adsorbierten Kohlenmonoxids mittels der pulsförmigen Änderung des Anodenpotentials erreicht. Die Größe der Spannung des Spannungspuls ist während des Betriebes folglich so zu wählen, daß am Anodenkatalysator
10 adsorbiertes Kohlenmonoxid oxidiert wird.

- Zur Herbeiführung eines geeigneten positiven Spannungspulses sind z. B. Mittel vorgesehen, die einen vorübergehenden Kurzschluß zwischen Anode und Kathode erzeugen. Alternativ sind Mittel vorgesehen, die eine
15 pulsförmige Einspeisung externer elektrischer Energie bewirken, die der Anode zugeführt wird. In beiden Fällen entstehen kurze Strom- bzw. Spannungspulse, die der Anode anspruchsgemäß aufgeprägt werden. Die Pulsform kann grundsätzlich beliebig sein. Die zuerst geschilderte
20 Variante mit dem Kurzschluß weist gegenüber der Einspeisung externer Energie den Vorteil auf, daß eine externe Energiequelle eingespart werden kann.

- Zur pulsförmigen Änderung des Anodenpotentials wird z. B. eine Steuereinrichtung für einen geeigneten, schnellen
25 Transistorschalter eingesetzt. Der Transistorschalter schließt entweder die vergiftete Brennstoffzelle für eine definierte Zeit kurz oder verändert das Anodenpotential zu positiven Werten, indem eine über den Schalter anliegende externe Gleichspannungsquelle von ca. 1 V (z.B. eine
30 Batterie) für eine definierte Zeit der Zelle aufgeprägt wird.

- Durch die Einkopplung der Strom- oder Spannungspulse werden am Anodenkatalysator adsorbierte Verunreinigungen oxidiert und infolgedessen die Zelle reaktiviert. Da die
35 Reaktivierung erheblich schneller als die Desaktivierung erfolgt, ist eine mittlere Leistungssteigerung bei Brennstoff mit Kohlenmonoxidanteilen die Folge. Dieses gilt insbesondere bei Verwendung von Katalysatoren mit verbesserter CO-Resistenz wie Pt-Ru-Legierungen.

Bevorzugte Zeitdauern der Pulse betragen 10 bis 200 Millisekunden. Die elektrischen Ströme betragen in der Regel einige A/cm² (z. B. bis zu 10 A/cm²).

5 Wird eine Brennstoffzelle mit konstanter Last betrieben, so sind Wiederholungsraten von 0.01 - 0.5 Hz zu bevorzugen. Bei Lastwechseln ist eine entsprechende Variation der Wiederholungszeiten der Pulse zweckmäßig.

10 Die Leistungseinbußen einer Brennstoffzelle aufgrund des Betriebes einer elektronischen Vorrichtung zur Erzeugung der Spannungs- bzw. Strompulse, also die Leistungseinbuße aufgrund der Unterbrechung der Energieentnahme während der Zeitdauer eines Pulses sowie die Leistungseinbuße aufgrund der aufgewendeten Energie für den Puls betragen höchstens 1 - 5% der durch die Zelle erzeugten Leistung.

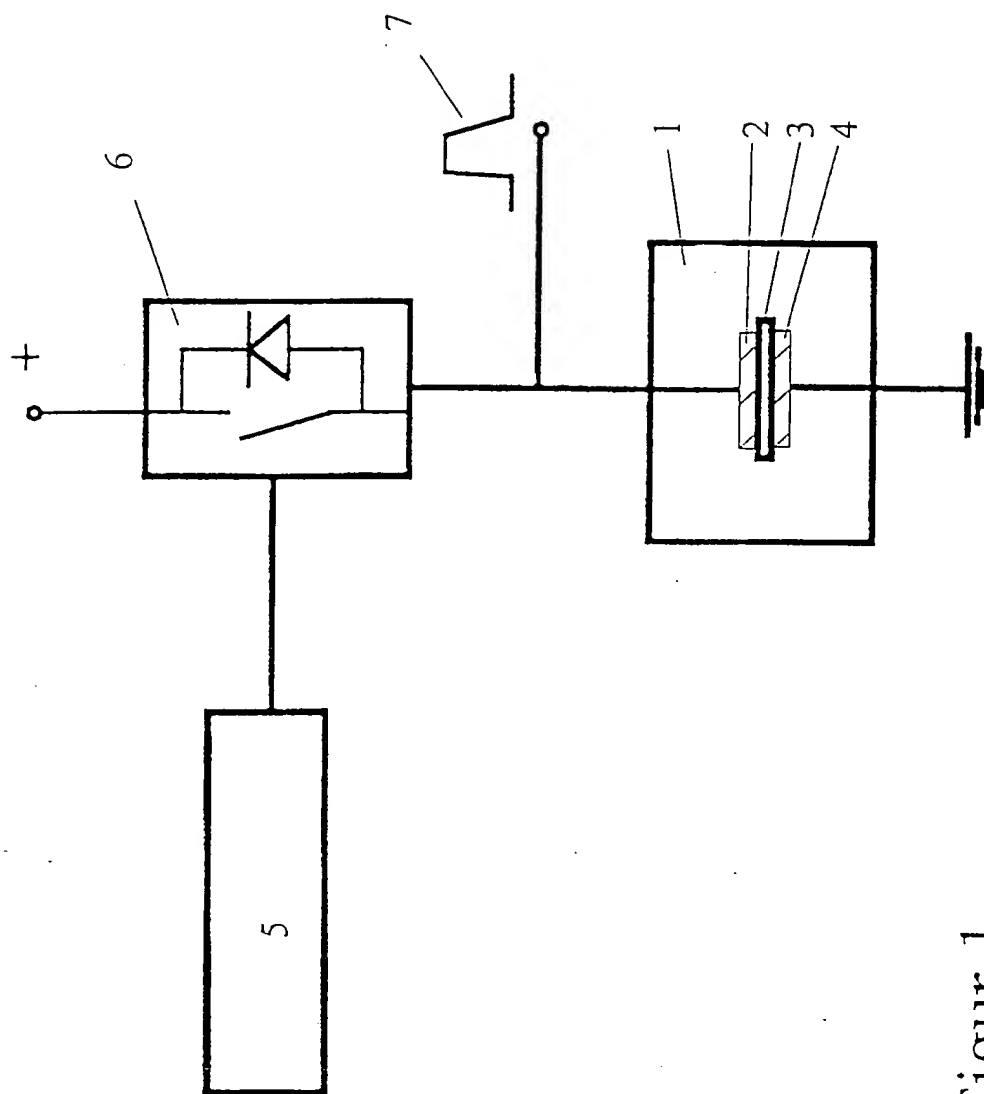
15 Figur 1 zeigt eine Brennstoffzelle 1, eine Anode 2, eine Elektrolytschicht 3 sowie eine Kathode 4. Ein Signalgenerator 5 ist als Steuereinrichtung vorgesehen. Der Signalgenerator 5 steuert einen schnellen Hochleistungstransistorschalter und zwar einen Transistor
20 MOSFET 6 zur Erzeugung von Spannungspulsen 7. Der Transistor-MOSFET 6 ist mit der Anode 2 elektrisch verbunden, so daß eine pulsförmige Änderung des Anodenpotentials erzeugt wird. Die Änderung ist derart, daß am Anodenkatalysator adsorbiertes Kohlenmonoxid oxidiert
25 werden kann.

Figur 2 zeigt den gegenüber der Zeit t aufgetragenen elektrischen Stromverlauf I an einer Anode, wie dieser erfindungsgemäß in einer Brennstoffzelle erzeugt werden wird. Eingesetzt wurde ein kohlegeträgerter Pt/Ru-
30 Legierungskatalysator bei einem Potential von 200 mV bei Zufuhr von H₂/5% CO-Gasmischungen. Durch periodische Einkopplung von potentiostatischen Pulsen mit einer Amplitude von 700 mV und einer Pulsdauer von 100 ms mit einer Repetitionsrate von 0,1 Hz kann kontinuierlich ein
35 Strom aufrechterhalten werden. Der eingekoppelte Puls bewirkt sprungförmig ein Potential von 900 mV gegenüber Wasserstoffpotential. Ein solches Sprungpotential reicht aus, um die gewünschte Oxidation des adsorbierten Kohlenmonoxids herbeizuführen. Im vorliegenden Beispiel
40 beträgt der Strom für länger als eine Stunde mindestens 50

μA . Ein derartig kontinuierlicher Oxidationsstrom an der Anode der Brennstoffzelle ermöglicht einen konstanten Betrieb und eine erhebliche Leistungssteigerung der Zelle im Vergleich zum Betrieb ohne Einkopplung von Pulsen.

P a t e n t a n s p r ü c h e

1. Brennstoffzelle (1) mit einer Anoden-Elektrolyt-Kathoden-Einheit (2, 3, 4), mit einem Anodenkatalysator sowie mit Mitteln (5, 6) zur Aufprägung eines positiven Spannungspuls auf die Anode (2).
2. Verfahren für die Kohlenmonoxid-Entfernung auf Anodenkatalysatoren von Brennstoffzellen, dadurch gekennzeichnet, daß ein oder wiederholte positive Spannungspulse auf die Anode aufgeprägt werden.
3. Verfahren nach Anspruch 2, wobei reformierte Alkohole als Brennstoff verwendet werden.
4. Verfahren nach Anspruch 2, wobei reformierte Kohlenwasserstoffe als Brennstoff verwendet werden.
5. Verfahren nach Anspruch 3, wobei die Reformierung der Alkohole intern in der Brennstoffzelle erfolgt.
6. Verfahren nach Anspruch 4, wobei die Reformierung der Kohlenwasserstoffe intern in der Brennstoffzelle erfolgt.
7. Verfahren nach Anspruch 2, wobei eine direkte Umsetzung von Alkoholen an der Anode erfolgt.
8. Verfahren nach Anspruch 2, wobei eine direkte Umsetzung von Kohlenwasserstoffen an der Anode erfolgt.



Figur 1

2/2

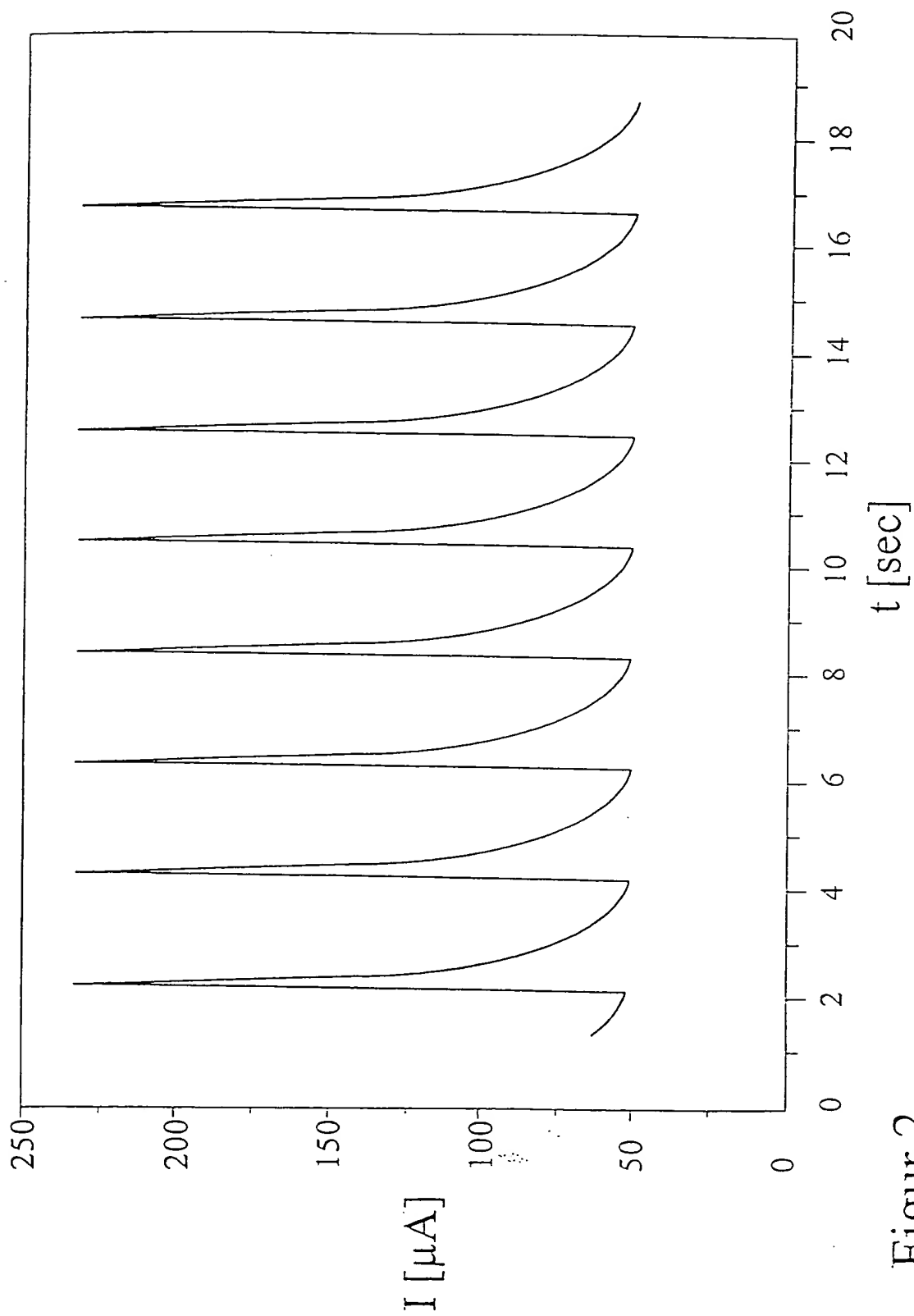


Figure 2

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No
PCT/EP 98/01436

| | | |
|---|--|---|
| A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER IPC 6 H01M8/04 | | |
| According to International Patent Classification(IPC) or to both national classification and IPC | | |
| B. FIELDS SEARCHED Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols) IPC 6 H01M | | |
| Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched | | |
| Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used) | | |
| C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT | | |
| Category | Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages | Relevant to claim No. |
| X | FEDKIW P S ET AL: "Pulsed-potential oxidation of methanol" J. ELECTROCHEMICAL SOCIETY, vol. 135, no. 10, 1988, USA, pages 2459-2465, XP002069148 siehe Seite 2459, linke Spalte siehe Seite 2464, rechte Spalte, bis Seite 2465, linke Spalte: Zusammenfassung --- | 1-8 |
| Y | SHING-RU WANG ET AL: "PULSED-POTENTIAL OXIDATION OF METHANOL. II GRAPHITE-SUPPORTED PLATINUM ELECTRODE WITH AND WITHOUT TIN SURFACE MODIFICATION" JOURNAL OF THE ELECTROCHEMICAL SOCIETY, vol. 139, no. 11, 1 November 1992, pages 3151-3158, XP000360619 siehe Zusammenfassung --- | 1-3,7 |
| -/-- | | |
| <div style="display: flex; justify-content: space-between;"> <input checked="" type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of box C. <input checked="" type="checkbox"/> Patent family members are listed in annex. </div> | | |
| * Special categories of cited documents : | | |
| <div style="display: flex; justify-content: space-between;"> <div style="width: 45%;"> <p>"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance</p> <p>"E" earlier document but published on or after the international filing date</p> <p>"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)</p> <p>"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means</p> <p>"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed</p> </div> <div style="width: 45%;"> <p>"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention</p> <p>"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone</p> <p>"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.</p> <p>"&" document member of the same patent family</p> </div> </div> | | |
| Date of the actual completion of the international search <div style="text-align: center;">24 June 1998</div> | | Date of mailing of the international search report <div style="text-align: center;">16/07/1998</div> |
| Name and mailing address of the ISA European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 551 epo:nl, Fax: (+31-70) 340-3016 | | Authorized officer <div style="text-align: center;">Engl, H</div> |

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No
PCT/EP 98/01436

| C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT | | |
|--|---|-----------------------|
| Category | Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages | Relevant to claim No. |
| X | EP 0 701 294 A (BRITISH GAS PLC) 13 March 1996 | 1,2 |
| Y | see column 1, line 6-42 see column 3, line 18-22 see column 4, line 17-24 see claim 1 | 3-8 |
| A | --- PATENT ABSTRACTS OF JAPAN vol. 011, no. 351 (E-557), 17 November 1987 & JP 62 128458 A (SHIN KOBE ELECTRIC MACH CO LTD), 10 June 1987, see abstract | 1-8 |
| Y | --- EP 0 692 835 A (TOYOTA MOTOR CO LTD) 17 January 1996 see claims | 1-8 |
| A | --- EP 0 362 445 A (H P G RESEARCH LTD) 11 April 1990 see page 6, line 12-32 ----- | 1-8 |

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No

PCT/EP 98/01436

| Patent document cited in search report | Publication date | Patent family member(s) | Publication date |
|---|---------------------|----------------------------|---------------------|
| EP 0701294 A | 13-03-1996 | CA 2150082 A | 17-12-1995 |
| | | GB 2290409 A, B | 20-12-1995 |
| | | JP 8007905 A | 12-01-1996 |
| | | US 5601936 A | 11-02-1997 |
| EP 0692835 A | 17-01-1996 | JP 8031442 A | 02-02-1996 |
| | | US 5677073 A | 14-10-1997 |
| EP 0362445 A | 11-04-1990 | US 4795537 A | 03-01-1989 |
| | | CA 1333896 A | 10-01-1995 |

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP 98/01436

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES
IPK 6 H01M8/04

Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK

B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierte Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)
IPK 6 H01M

Recherchierte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

| Kategorie | Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile | Beitr. Anspruch Nr. |
|-----------|---|---------------------|
| X | FEDKIW P S ET AL: "Pulsed-potential oxidation of methanol" J. ELECTROCHEMICAL SOCIETY, Bd. 135, Nr. 10, 1988, USA, Seiten 2459-2465, XP002069143 siehe Seite 2459, linke Spalte siehe Seite 2464, rechte Spalte, bis Seite 2465, linke Spalte: Zusammenfassung --- | 1-8 |
| Y | SHING-RU WANG ET AL: "PULSED-POTENTIAL OXIDATION OF METHANOL. II GRAPHITE-SUPPORTED PLATINUM ELECTRODE WITH AND WITHOUT TIN SURFACE MODIFICATION" JOURNAL OF THE ELECTROCHEMICAL SOCIETY, Bd. 139, Nr. 11, 1. November 1992, Seiten 3151-3158, XP000360619 siehe Zusammenfassung --- | 1-3,7 |
| -/- | | |



Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen



Siehe Anhang Patentfamilie

* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen

"A" Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist

"E" älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist

"L" Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchebericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)

"O" Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht

"P" Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist

"T" Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist

"X" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden

"Y" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist

"Z" Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche

24. Juni 1998

Absendedatum des internationalen Rechercheberichts

16/07/1998

Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde:
Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2230 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+31-70) 340-3016

Bevollmächtigter Beauftragter

Engl., H

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP 98/01436

| C.(Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN | | |
|--|--|--------------------|
| Kategorie | Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile | Batr. Anspruch Nr. |
| X | EP 0 701 294 A (BRITISH GAS PLC) 13.März 1996 | 1,2 |
| Y | siehe Spalte 1, Zeile 6-42 siehe Spalte 3, Zeile 18-22 siehe Spalte 4, Zeile 17-24 siehe Anspruch 1 --- | 3-8 |
| A | PATENT ABSTRACTS OF JAPAN vol. 011, no. 351 (E-557), 17.November 1987 & JP 62 128458 A (SHIN KOBE ELECTRIC MACH CO LTD), 10.Juni 1987, siehe Zusammenfassung --- | 1-8 |
| Y | EP 0 692 835 A (TOYOTA MOTOR CO LTD) 17.Januar 1996 siehe Ansprüche --- | 1-8 |
| A | EP 0 362 445 A (H P G RESEARCH LTD) 11.April 1990 siehe Seite 6, Zeile 12-32 ----- | 1-8 |

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP 98/01436

| Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument | Datum der Veröffentlichung | Mitglied(er) der Patentfamilie | Datum der Veröffentlichung |
|--|-------------------------------|-----------------------------------|-------------------------------|
| EP 0701294 A | 13-03-1996 | CA 2150082 A | 17-12-1995 |
| | | GB 2290409 A, B | 20-12-1995 |
| | | JP 8007905 A | 12-01-1996 |
| | | US 5601936 A | 11-02-1997 |
| EP 0692835 A | 17-01-1996 | JP 8031442 A | 02-02-1996 |
| | | US 5677073 A | 14-10-1997 |
| EP 0362445 A | 11-04-1990 | US 4795537 A | 03-01-1989 |
| | | CA 1333896 A | 10-01-1995 |

INTERNATIONAL APPLICATION PUBLISHED IN ACCORDANCE WITH THE
INTERNATIONAL PATENT COOPERATION TREATY (PCT)

- (51) International patent classification⁶: H01M 8/04
- (11) International publication number: **WO 98/42038**
- (43) International publication date: September 24th 1998
- (21) International reference number: PCT/EP98/01436
- (22) International application date: March 12th 1998
- (30) Priority data: 197 10 819.9 March 15th 1997 DE
- (71)(72) Applicant and Inventor: STIMMING, Ulrich [DE/DE]; Hessesstrasse 72, D-80798 München (DE)
- (72) Inventor(for all designated states except US): FRIEDRICH, Kaspar, Andreas; Effnerstrasse 70, D-81925 Muenchen (DE), UNKAUF, Wolfgang; Am Schidberg 8, D-65232 Taunusstein (DE)
- (81) Designated states: AU, CA, JP, US, European Patent (AT, BE, CH, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE).

Published

Including international search report.

Prior to the expiry of the time period allowed for amendments of claims.

Will be published again if amendments are submitted.

(54) Title: Fuel cell with pulsed anode potential

(57) Abstract

The invention concerns a fuel cell (1) comprising an electrode-electrolyte unit (2, 3, 4) with an anode catalyst whose catalytic activity in a fuel cell is reduced by carbon monoxide and with means (5, 6) for varying the anode potential in pulsed manner such that carbon monoxide which has been adsorbed on the catalyst is oxidized. In this way, power losses owing to carbon monoxide adsorption at the anode catalyst are reduced.

For information only

Identification codes of PCT contracting states on the letterheads of publications publishing international applications under PCT.

| | | | | | |
|----|-----------------------------|----|-------------------------|----|-----------------------------|
| AL | Albania | GR | Greece | MW | Malawi |
| AM | Armenia | HU | Hungary | MX | Mexico |
| AT | Austria | IE | Ireland | NE | Niger |
| AU | Australia | IL | Israel | NL | Holland |
| AZ | Azerbaijan | IS | Iceland | NO | Norway |
| BA | Bosnia- Herzegovina | IT | Italy | NZ | New Zealand |
| BB | Barbados | JP | Japan | PL | Poland |
| BE | Belgium | KE | Kenya | PT | Portugal |
| BF | Burkina Faso | KG | Kyrgyzstan | RO | Rumania |
| BG | Bulgaria | KP | Democratic People's | RU | Russian Federation |
| BJ | Benin | | Republic of | SD | Sudan |
| BR | Brazil | | Korea | SE | Sweden |
| BY | Belarus | KR | Republic of | SG | Singapore |
| CA | Canada | | Korea | SL | Slovenia |
| CF | Central African Republic | KZ | Kazakhstan | SK | Slovakia |
| CG | Congo | LC | St. Lucia | SN | Senegal |
| CH | Switzerland | LI | Liechtenstein | SZ | Swaziland |
| CI | Côte d'Ivoire | LK | Sri Lanka | TD | Chad |
| CM | Cameroon | LR | Liberia | TG | Togo |
| CN | China | SI | Lesotho | TJ | Tajikistan |
| CU | Cuba | LT | Lithuania | TM | Turkmenistan |
| CZ | Czech Republic | LU | Luxembourg | TR | Turkey |
| DE | Germany | LV | Latvia | TT | Trinidad and Tobago |
| DK | Denmark | MC | Monaco | UA | Ukraine |
| EE | Estonia | MD | Republic of Moldavia | UG | Uganda |
| ES | Spain | MG | Madagascar | US | United States of America |
| FI | Finland | MK | Former Yugoslav | UZ | Uzbekistan |
| FR | France | | republic of | VN | Vietnam |
| GA | Gabon | | Macedonia | YU | Yugoslavia |
| GB | Great Britain | ML | Mali | ZW | Zimbabwe |
| GE | Georgia | MN | Mongolia | | |
| GH | Ghana | | | | |

Description

FUEL CELL WITH PULSED ANODE POTENTIAL

The invention concerns a fuel cell.

A fuel cell comprises a cathode, an electrolyte, as well as an anode. An oxidizing agent, e.g. air, is supplied to the cathode, and fuel, e.g. hydrogen, is supplied to the anode. <<5>>

In some fuel cells, the electrolyte consists of a proton conducting membrane. The operating temperatures of such fuel cells range up to 130°C. In the presence of fuel, hydrogen ions are formed at the anode by means of a catalyst. <<10>> The hydrogen ions pass through the electrolyte and on the cathode side combine with oxygen ions, originating from the reduction of oxygen, to form water. Hereby electrons are liberated, generating electrical energy.

<<15>> In the operation of fuel cells that contain e.g. noble-metal catalysts such as Pt as active electrode components, even very small concentrations of carbon monoxide in the fuel (< 50 ppm) lead to a reduction in the power of the cell, due to the occupation and blocking of active catalyst positions by adsorbed carbon monoxide. <<20>> This problem is especially severe in fuel cells with solid polymer electrolytes.

The energy carrier in fuel cells with solid polymer electrolytes is often methanol, <<25>> which is converted to a hydrogen rich synthesis gas in a reforming reaction with water. This synthesis gas contains approximately 1% carbon monoxide. This relatively high CO content in the synthesis gas leads to a drastic deactivation of the catalyst of the fuel cell's anode and lowers the power of the fuel cell.

<<5>> The use of a fuel gas that is produced through the reforming of alcohols, hydrocarbons, or mixtures of hydrocarbons also leads to the deactivation of the catalyst. The reforming of the energy carrier can be carried out externally or internally, as described in the <<10>> review paper on fuel cell technology by U. Stimming, *VDI Berichte No. 1174, (1995)*. It is also known that a reduction in the output power of fuel cells due to deactivation of the anode catalyst can also occur due to the creation of CO in the direct methanol conversion at the fuel cell's anode. <<15>>

To avoid the previously mentioned catalyst deactivation one reduces the CO content in fuels to below 100 ppm by means of gas purification. <<20>> But this additional purification is complicated and thus expensive.

It is also known in the art to develop anode catalysts with improved CO resistance, such as for example Pt-Ru alloys. But these types of catalysts are also very expensive. <<25>> In addition, adsorption phenomena and the related power losses can only be reduced by an limited unsatisfactory amount.

It is known from the paper by S. Gottesfeld and J. Pafford, *J. Electrochem. Soc.* 135 (1988), 2651, that the addition of small concentrations of oxygen or air to the fuel prevents deactivations due to the adsorption of carbon monoxide. <<30>> The disadvantage of this solution is that it can give rise to explosive mixtures.

Objective of the present invention is the creation of a fuel cell that prevents power losses due to the adsorption of contaminants at the anode catalyst in an inexpensive and reliable manner. <<35>>

This objective is met by a device with characteristics as in the independent claim.

The invention includes means to apply a positive voltage pulse to the anode of a fuel cell. This application results in a pulsed anode potential.

<<5>> This pulsed anode potential results in an increase in output power because the carbon monoxide adsorbed at the catalyst is being oxidized. Consequently, the magnitude of the voltage pulses during operation is to be chosen in such a way that carbon monoxide adsorbed at the anode catalyst be oxidized. <<10>>

To create a suitable positive voltage pulse one provides, for example, means that create a temporary short-circuit between the anode and the cathode. Alternatively one provides means <<15>> that effect a pulsed feed of external electrical energy that is supplied to the anode. In both cases one obtains short current- or voltage pulses that are being applied to the anode as claimed. In principle, the pulse can be of any shape. <<20>> The variant that was described first and uses a short-circuit has an advantage over the method using the supply of external energy since an external energy source is not required.

To obtain a pulsed anode potential one employs, for example, a control unit with a suitable high-speed transistor switch. <<25>> The transistor switch either short-circuits the contaminated fuel cell for a set time period or modifies the anode potential to positive values by applying to the cell for a set time period an external dc source of approximately 1 V (e.g. a battery) that is connected to the switch. <<30>>

By means of the input of the current- or voltage pulses the contaminants adsorbed at the anode catalyst are oxidized and as a result the cell is reactivated. <<35>> Since reactivation occurs on a much faster time scale than deactivation, the result is a medium output power enhancement for fuels containing carbon monoxide. This is particularly applicable when using catalysts with improved CO- resistance such as Pt-Ru- alloys.

Preferred pulse durations are 10 to 200 milliseconds. The electric currents are generally on the order of a few A/cm^2 (e.g. up to $10 A/cm^2$).

When a fuel cell is operated at constant load, repeat rates of 0.01 to 0.5 Hz are preferred. <<5>> An appropriate varying of the repeat intervals is practical in the event of load changes.

The reduction in power of a fuel cell due to the operation of electronic equipment for generating the voltage- or current pulses, <<10>> also power losses due to the interruption of the drawing of energy during the duration of a pulse, as well as the power reduction due to the energy expended for the pulse are at most 1-5 % of the power generated by the cell.

<<15>> Figure 1 shows a fuel cell 1, an anode 2, an electrolyte layer 3, as well as a cathode 4. A signal generator 5 is provided as a control unit. The signal generator 5 controls a high-speed high-power transistor switch, namely a MOSFET transistor 6 for generating voltage pulses 7. <<20>> The MOSFET transistor 6 is electrically connected to the anode 2, so that the anode potential is varied in a pulsed manner. The variation is such that carbon monoxide adsorbed at the anode catalyst can be oxidized. <<25>>

Figure 2 shows, as a function of time t , the time behavior of the electrical current I at the anode, such as it will be generated in a fuel cell according to this invention. A *kohlegeträgerter*¹ Pt/Ru alloy catalyst is employed at a potential of 200 mV and a supply of $H_2/5\% CO$ gas mixture. A current can be continuously maintained through the periodic input of potentiostatic pulses with an amplitude of 700 mV and a pulse duration of 100 msec with a repeat frequency of 0.1 Hz. <<35>> The input pulse causes a jump to a potential of 900 mV compared to² hydrogen potential. Such a step potential is sufficient to effect the desired oxidation of the adsorbed carbon monoxide. In the present example the current is at least $50 \mu A$ for longer than one hour. Such a continuous oxidation current at the anode of the fuel cell allows constant operation and a significant power enhancement of the cell, compared to an operation without the input of pulses.

¹ An unknown term. Possible translations: 'on a carbon based substrate' or 'containing carbon'. (The Translator)

² It is not clear from the original whether this should be 'above' or 'compared to' hydrogen potential. (The Translator)

Patent claims

1. Fuel cell (1) comprising an anode-electrolyte-cathode unit (2, 3, 4), with an anode catalyst as well as means (5, 6) for applying a positive voltage pulse to the anode (2).
2. Method for the elimination of carbon monoxide from anode catalysts of fuel cells wherein an individual or repeated positive voltage pulses are applied to the anode.
3. Method of claim 2 wherein reformed alcohols are used as fuel.
4. Method of claim 2 wherein reformed hydrocarbons are used as fuel.
5. Method of claim 3 wherein the reforming of the alcohols is carried out internal to the fuel cell.
6. Method of claim 4 wherein the reforming of the hydrocarbons is carried out internal to the fuel cell.
7. Method of claim 2 wherein a direct conversion of alcohols takes place at the anode.
8. Method of claim 2 wherein a direct conversion of hydrocarbons takes place at the anode.

THIS PAGE BLANK (USPTO)